

**JP1993295126A**

**1993-11-9**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平5-295126

(43)【公開日】

平成5年(1993)11月9日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5- 295126

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) November 9\*

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成5年(1993)11月9日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) November 9\*

**Technical**

(54)【発明の名称】

架橋ポリオレフィン成形物の製造方法

(54) [Title of Invention]

**MANUFACTURING METHOD OF CROSS-LINKED  
POLYOLEFIN MOLDED ARTICLE**

(51)【国際特許分類第5版】

C08J 3/24 CES Z 9268-4F

C08F 8/00 MJA 7167-4J

C08J 5/00 CES 9267-4F

7/02 CES Z 7258-4F

// C08F210/00 MJR 9053-4J

C08L 23:10

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

C08J 3/24 CES Z 9268-4F

C08F 8/00 MJA 7167-4J

C08J 5/00 CES 9267-4F

7/02 CES Z 7258-4F

// C08F210/00 MJR 9053-4J

C08L 23:10

【請求項の数】

1

【全頁数】

5

[Number of Claims]

1

[Number of Pages in Document]

5

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平4-107009

(22)【出願日】

平成4年(1992)4月24日

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4- 107009

(22) [Application Date]

1992 (1992) April 24\*

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000003126

【氏名又は名称】

三井東圧化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003126

[Name]

MITSUI TOATSU CHEMICALS INC. (DB 69-053-6982)

[Address]

Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

浅沼 正

【住所又は居所】

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Asanuma \*

[Address]

Osaka Prefecture Takaishi City Takasago 1-Chome 6 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982) \*

**Abstract**

(57)【要約】

【構成】

アルケニルシランとオレフィンの共重合体の成形物を触媒が内部にまで均一に浸透しないように少なくとも2つの不飽和結合を有する化合物を含有する触媒溶液と接触し、ついで触媒溶液から取り出して加熱処理する不均一に架橋した架橋ポリオレフィン成形物の製造方法。

【効果】

成形物の場所によって架橋密度の異なる機能性の架橋ポリオレフィン成形物を提供できる。

(57) [Abstract]

[Constitution]

manufacturing method . of cross-linked polyolefin molded article where in order catalyst not to permeate to the uniform to inside , with catalyst solution which contains compound which atleast possesses 2 unsaturated bond molded article of copolymer of alkenyl silane and the olefin it contacts, next from catalyst solution removes in nonuniform which the heat treatment does crosslinking it does

[Effect(s)]

cross-linked polyolefin molded article of different functionality of crosslink density can be offered with site of molded article .

**Claims**

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルケニルシランとオレフィンの共重合体の成形物を触媒が内部にまで均一に浸透しないように少なくとも2つの不飽和結合を有する化合物を含有する触媒溶液と接触し、ついで触媒溶液から取り出して加熱処理することを特徴とする不均一に架橋した架橋ポリオレフィン成形物の製造方法。

[Claim(s)]

[Claim 1]

In nonuniform where molded article of copolymer of alkenyl silane and olefin is done in order catalyst not to permeate to uniform to inside ,with catalyst solution which contains compound which at least possesses 2 unsaturated bond it contacts, next from catalyst solution removes heat treatment that asfeature designates crosslinking manufacturing method . of cross-linked polyolefin molded article which is done

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は架橋ポリオレフィン成形物の製造方法に関する。

詳しくは特定の共重合体を含有する成形物を特定の方法で触媒と接触処理して不均一に架橋した架橋ポリオレフィン成形物を製造する方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

機械物性の改良、耐溶剤性の改良、耐熱性の改良などの目的でポリオレフィンを架橋することは広く行われている。

架橋する方法としても既に種々の方法が提案されており、2 官能の単量体とラジカル発生剤を混合して加熱溶解する方法、アルコキシシラン等の加水分解性の基を有する単量体を共重合し成形ののち沸騰水などで加水分解して架橋する方法(特開昭 58-117244)、放射線を照射して架橋する方法などがよく知られている。

また本発明者らによって提案されたアルケニルシランの共重合体を触媒で処理する方法などもある(特願平 1-241911)。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

通常は均一な架橋密度を有するような成形物が製造されるが、用途によっては不均一な架橋密度を有するものが望まれる。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決して簡便に架橋密度に勾配を有する架橋ポリオレフィン成形物を製造する方法について鋭意検討し本発明を完成した。

## 【0005】

即ち本発明は、アルケニルシランとオレフィンの共重合体の成形物を触媒が内部にまで均一に浸透しないように少なくとも2つの不飽和結合を有する化合物を含有する触媒溶液と接触し、つ

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Field of Industrial Application]

this invention regards manufacturing method of cross-linked polyolefin molded article .

Details catalyst and contact process doing molded article which contains the specific copolymer with specific method regard method which produces cross-linked polyolefin molded article which crosslinking is done in nonuniform .

## [0002]

## [Prior Art]

crosslinking doing polyolefin is widely done with revised or other objective of improvement of mechanical property , improvement and heat resistance of solvent resistance .

As method which crosslinking is done method various methods being proposed already, mixing bifunctional monomer and radical generator and heating and melting doing. Copolymerizing monomer which possesses basis of alkoxy silane or other hydrolyzability and doing hydrolysis with such as rear boiling water of formation and method which crosslinking it does (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-117244 ), irradiating radiation method etc which the crosslinking is done is well known.

In addition there is also a method etc which, treats copolymer of the alkenyl silane which is proposed with these inventors with catalyst ( Japan Patent Application Hei 1- 241911 ).

## [0003]

## [Problems to be Solved by the Invention]

Usually, molded article which possesses uniform crosslink density is produced, but with the application those which possess nonuniform crosslink density are desired.

## [0004]

## [Means to Solve the Problems]

these inventors solving above-mentioned problem , diligent investigation did concerning method which produces cross-linked polyolefin molded article which possesses gradient simply in crosslink density and completed this invention .

## [0005]

Namely it is a manufacturing method of cross-linked polyolefin molded article which crosslinking is done in nonuniform where as for this invention, molded article of copolymer of alkenyl silane and the olefin is done in order

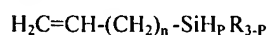
いで触媒溶液から取り出して加熱処理すること  
を特徴とする不均一に架橋した架橋ポリオレフ  
イン成形物の製造方法である。

【0006】

本発明においてアルケニルシランとしては少なく  
とも一つの Si-H 結合を有するものが好ましく用  
いられ、例えば下記一般式(化 1)で表される化  
合物、

【0007】

【化 1】



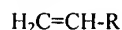
(式中 n は 0~12、p は 1~3、R は炭素数 1~12 の  
炭化水素残基。)が例示でき、具体的にはビニ  
ルシラン、アリルシラン、ブテニルシラン、ペンテ  
ニルシラン、あるいはこれらのモノマーの一部の  
Si-H 結合の H がクロルで置換された化合物な  
どが例示できる。

【0008】

またオレフィンとしては下記一般式(化 2)で示さ  
れる化合物、

【0009】

【化 2】



(式中 R は水素または炭素数 1~12 の炭化水素  
残基。)が例示でき、具体的にはエチレン、プロ  
ピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、2-メ  
チルペンテン、ヘプテン-1、オクテン-1 などの α-  
オレフィンの他にスチレンまたはその誘導体も  
例示される。

【0010】

本発明においてオレフィンとアルケニルシランの  
共重合体は、不活性溶媒を使用する溶媒法の  
他に塊状重合法、気相重合法で製造することが  
できる。

また製造するに用いる触媒としては遷移金属化  
合物と有機金属化合物からなる触媒を用いるの  
が一般的であり、遷移金属化合物としてはハロ  
ゲン化チタンが、有機金属化合物としては有機  
アルミニウム化合物が好ましく用いられる。

【0011】

具体的には四塩化チタンを金属アルミニウム、

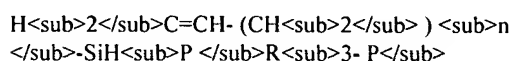
catalyst not to permeate to uniform to the inside , with catalyst  
solution which contains compound which at least possesses 2  
unsaturated bond it contacts, next from catalyst solution it  
removes the heat treatment that as feature designates.

【0006】

Regarding to this invention, compound , to which those which  
possess the Si- H connection of at least one as alkenyl silane  
are used desirably, are displayed with for example  
below-mentioned General Formula (Chemical formula 1 )

【0007】

[Chemical Formula 1]



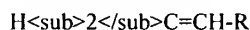
Be able to illustrate (As for n in Formula 0 - 12, as for p 1 - 3,  
as for R hydrocarbon residue . of carbon number 1 ~12 ),  
concretely vinyl silane , allyl silane , butenyl silane , pentenyl  
silane , or it can illustrate compound etc where H of Si- H  
connection of portion of these monomer is substituted with  
chloro .

【0008】

In addition compound , which is shown with  
below-mentioned General Formula (Chemical formula 2 ) as  
olefin

【0009】

[Chemical Formula 2]



Be able to illustrate (As for R in Formula hydrocarbon  
residue . of hydrogen or carbon number 1 ~12 ), ethylene ,  
propylene , butene -1, pentene -1, hexene -1, 2  
-methylpentene , heptene -1, octene -1 or other α-olefin also  
styrene or its derivative is illustrated to other things  
concretely.

【0010】

Regarding to this invention, to other than solvent method  
which uses inert solvent it can produce copolymer of olefin  
and alkenyl silane , with massive polymerization method ,  
vapor phase polymerization method .

In addition being general to use catalyst which consists of  
transition metal compound and organometallic compound it  
produces as catalyst which is used desirably as the  
organometallic compound as transition metal compound  
organo-aluminum compound it can use titanium halide .

【0011】

various example is stated in literature below for example .

水素或いは有機アルミニウムで還元して得た三塩化チタンを電子供与性化合物で変性処理したものと有機アルミニウム化合物、さらに必要に応じ含酸素有機化合物などの電子供与性化合物からなる触媒系、或いはハロゲン化マグネシウム等の担体或いはそれらを電子供与性化合物で処理したものにハロゲン化チタンを担持して得た遷移金属化合物触媒と有機アルミニウム化合物、必要に応じ含酸素有機化合物などの電子供与性化合物からなる触媒系、あるいは塩化マグネシウムとアルコールの反応物を炭化水素溶媒中に溶解し、ついで四塩化チタンなどの沈澱剤で処理することで炭化水素溶媒に不溶化し、必要に応じエステル、エーテルなどの電子供与性の化合物で処理し、ついでハロゲン化チタンで処理する方法などによって得られる遷移金属化合物触媒と有機アルミニウム化合物、必要に応じ含酸素有機化合物などの電子供与性化合物からなる触媒系等が例示される(例えば、以下の文献に種々の例が記載されている。Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization by John Boor Jr(Academic Press),Journal of Macromolecular Science Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics,C24(3) 355-385(1984)、同 C25(1) 578-597(1985))。

[0012]

あるいは炭化水素溶剤に可溶な遷移金属触媒とアルミノキサンからなる触媒を用いて重合することもできる。

[0013]

ここで電子供与性化合物としては通常エーテル、エステル、オルソエステル、アルコキシ硅素化合物などの含酸素化合物が好ましく例示でき、さらにアルコール、アルデヒド、水なども使用可能である。

[0014]

有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドが使用でき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが例示され、ハライドとしては塩素、臭素、フッ素が例示される。

また上記有機アルミニウムと水または結晶水とを反応することで得られるオリゴマー~ポリマーであるアルミノキサンも利用できる。

Ziegler-Natta catalysts and Polymerization by John Boor Jr (Academic Press ), Journal of Macromolecular Science Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C24 (3) 355 - 385 (1984), same C25 (1) 578 - 597 (1985). Concretely reducing titanium tetrachloride with metal aluminum , hydrogen , or organoaluminum catalyst system , or magnesium halide or other support which consists of oxygen containing organic compound or other electron donating compound titanium trichloride which it acquires thing and organo-aluminum compound , which modification process it does furthermore according to need with electron donating compound or bearing titanium halide in those which treated those with electron donating compound , it acquired It melts reaction product of catalyst system , or magnesium chloride and alcohol which consist of oxygen containing organic compound or other electron donating compound transition metal compound catalyst and according to need organo-aluminum compound , in the hydrocarbon solvent , by fact that it treats next with titanium tetrachloride or other precipitating agent insolubilization it does in hydrocarbon solvent , it treats with compound of ester , ether or other electron donating according to need , Next catalyst system etc which consists of oxygen containing organic compound or other electron donating compound transition metal compound catalyst which is acquired with method etc which is treated with titanium halide and according to need organo-aluminum compound , it is illustrated

[0012]

Or it can also polymerize making use of catalyst which consists of soluble transition metal catalyst and aluminosilane in hydrocarbon solvent .

[0013]

Here as electron donating compound be able to illustrate ether , ester , orthoester , alkoxy silicon compound or other oxygen containing compound usually desirably , furthermore also alcohol , aldehyde , water etc is usable .

[0014]

As organo-aluminum compound , be able to use trialkyl aluminum , dialkyl aluminum halide , alkyl aluminum sesquihalide , alkyl aluminum dihalide , methyl group , ethyl group , propyl group , butyl group , hexyl group etc is illustrated as alkyl group , chlorine , bromine , iodine is illustrated as halide .

In addition also aluminosilane which is a oligomer ~ polymer which is acquired by the fact that it reacts can utilize above-mentioned organoaluminum and the water or water of crystallization .

## 【0015】

ここでアルケニルシランとオレフィンの重合割合としては架橋度を高くするという意味から、通常アルケニルシランが 0.1~30 モル%程度、好ましくは 0.5~10 モル%である。

また他のオレフィンの重合体と混合して用いる場合には 1~20 モル%である。

## 【0016】

重合体の分子量としては特に制限はないが、成形物の物性を向上させる意味からは分子量はできるだけ高い方が、少ないアルケニルシラン含量でも架橋度を高めることができる。

また成形性という点では分子量があまり高いと成形性が悪くなることから、好ましくは 135 deg C のテトラリン溶液で測定した極限粘度が 0.5~10 程度、特に好ましくは 1.0~5.0 程度である。

## 【0017】

ポリオレフィン(例えば、下記のような混合して用いるポリオレフィンが使用できる。)にアルケニルシランをグラフト重合して得たグラフト共重合体も本発明の目的に使用可能であり、その場合、ポリオレフィンにアルケニルシランをグラフトする方法としては特に制限はなく、通常のグラフト重合に用いる方法及び条件が利用でき、通常は用いるポリオレフィンとアルケニルシランをパーオキサイドなどのラジカル開始剤の存在下にラジカル開始剤の分解温度以上に加熱することで簡単にグラフト共重合することができる。

## 【0018】

本発明においては必要に応じ上記共重合体とポリオレフィンを混合して用いることができ、用いるポリオレフィンとしては上記一般式(化 2)で示されるオレフィン、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、2-メチルペンテン、ヘプテン-1、オクテン-1 などの  $\alpha$ -オレフィンあるいは、スチレンまたはその誘導体の単独重合体、相互のランダム共重合体、或いは、始めにオレフィン単独、或いは少量の他のオレフィンと共重合し、ついで 2 種以上のオレフィンを共重合することによって製造される所謂ブロック共重合体などが例示される。

## 【0019】

これらのポリオレフィンの製造法については既に公知であり種々の銘柄のものが市場で入手

## 【0015】

From meaning, usually alkenyl silane is 0.1 - 30 mole % extent , preferably 0.5~10mole % of making the degree of crosslinking high here as polymerized proportion of alkenyl silane and olefin .

In addition mixing with polymer of other olefin , when it uses,they are 1 - 20 mole % .

## 【0016】

As molecular weight of polymer there is not especially restriction. property of molded article from meaning of improving as for molecular weight be as high as possible one, can raise degree of crosslinking even with the little alkenyl silane content .

In addition when in point, moldability molecular weight is high excessively from fact that moldability becomes bad, intrinsic viscosity which was measured with tetralin solution of preferably 135 deg C is 0.5 - 10 extent , particularly preferably 1.0~5.0 extent .

## 【0017】

graft polymerization doing alkenyl silane in polyolefin (As in for example description below mixing, you can use polyolefin which it uses. ), graft copolymer which it acquires in objective of this invention with usable , in that case, as method which graft it does alkenyl silane in polyolefin there not to be especially restriction, be able to utilize methods and conditions which it uses for conventional graft copolymerization , Usually, polyolefin and alkenyl silane which are used graft copolymerization is possible simply by fact that it heats to decomposition temperature or above of radical initiator under existing of peroxide or other radical initiator .

## 【0018】

Regarding to this invention, mixing above-mentioned copolymer and polyolefin according to need, be able to use, olefin , which is shown with the above-mentioned General Formula (Chemical formula 2 ) as polyolefin which it uses concretely the ethylene , propylene , butene -1, pentene -1, hexene -1, 2 -methylpentene , heptene -1, octene -1 or other  $\alpha$ -olefin or, it copolymerizes with other olefin of olefin alone , or trace in homopolymer , mutual random copolymer , or beginning of styrene or its derivative , Generally known block copolymer etc which is produced by fact that next olefin of 2 kinds or more is copolymerized is illustrated.

## 【0019】

Concerning production method of these polyolefin those of various nominal being market already with public

可能である。

またアルケニルシランを用いない他は上記オレフィンとアルケニルシランの共重合体の製造法と同様に行うことも製造可能である。

#### 【0020】

本発明においては必要に応じ、無機フィラーを混合して用いることができ、そのような無機フィラーとしては、ポリオレフィンの物性改良に用いられるフィラーであればどのようなものでも利用できるが通常金属の塩、酸化物、窒化物、炭化物などで針状のもの、鱗片状のもの、繊維状のものなど補強効果の大きい形状をしたものが好ましく利用される。

具体的には、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、チタン酸バリウムなどが利用できる。

使用量としては、全組成物中のフィラーの含量が 1~60wt%となるようにするのが物性の点で好ましい。

#### 【0021】

上記アルケニルシランとオレフィンの共重合体、さらに必要に応じ混合されるフィラー、ポリオレフィンの混合方法としては特に制限はなく通常の方法でパウダー状態で混合されそのまま利用されたり、さらに溶融混練し造粒され、ついで射出成形、押出成形、プレス成形などによって成形される。

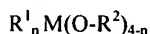
ここで混合物中のアルケニルシラン濃度としては 0.01~20 モル%、好ましくは 0.1~10 モル%になるように混合すると架橋濃度の高い架橋ポリオレフィン成形物が得られる。

#### 【0022】

本発明において触媒としては、塩化ロジウムのトリフェニルフォスフィン錯体などのロジウムの塩、あるいはチタン酸エステルなどの以下の一般式(化 3)で示す周期律表 IVB 族金属のアルコキシ化合物が好ましく例示される。

#### 【0023】

##### 【化 3】



(式中  $R^1$ 、 $R^2$  は、同じか異なる炭素数 1~12 の炭化水素残基、 $n$  は 0~3 の整数、 $M$  はチタン、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれた金

knowledge, it is a obtainable.

In addition besides alkenyl silane is not used it is a producible even by the fact that it does in same way as above-mentioned olefin and the production method of copolymer of alkenyl silane.

#### 【0020】

Regarding to this invention, mixing inorganic filler according to need, be able to use, if it is a filler which is used for property improvement of polyolefin as that kind of inorganic filler, it can utilize any kind of ones, but usually those of needle with such as salt, oxide, nitride, carbide of metal. Those of flaky. Those which such as fibrous ones do shape where reinforcing effect is large are desirably utilized.

Concretely, it can utilize talc, kaolin, mica, calcium carbonate, silicon acid calcium, calcium sulfate, calcium sulfite, barium titanate etc.

As amount used, it is desirable in point of property for content of filler in total composition that to try becomes 1 - 60 wt%.

#### 【0021】

Is mixed above-mentioned alkenyl silane and copolymer, of olefin furthermore according to need as mixing method of filler, polyolefin which there is not especially restriction and with conventional method is mixed with powder and is utilized that way, furthermore melt mixing does and granulating is done, forms next with injection molding, extrusion molding, compression molding etc.

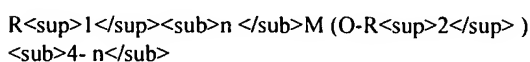
In order here 0.01 - 20 mole %, preferably 0.1 ~ 10 mole % ago as alkenyl silane concentration in blend, when it mixes, cross-linked polyolefin molded article where crosslinking concentration is high is acquired.

#### 【0022】

Regarding to this invention, alkoxy compound of Periodic Table Group IVB metal which it shows with the salt, of triphenyl phosphine complex or other rhodium or rhodium chloride or General Formula (Chemical formula 3) below titanate ester or other as the catalyst, is desirably illustrated.

#### 【0023】

##### 【Chemical Formula 3】



(As for  $R^{<sup>1</sup></sup>$ ,  $R^{<sup>2</sup></sup>$  in Formula, same as for hydrocarbon residue,  $n$  of different carbon number 1 ~ 12 as for integer,  $M$  0 - 3 metal, which is chosen from

属。)

## 【0024】

本発明において少なくとも 2 つの不飽和結合を有する化合物としては、反応性の不飽和結合を含有する化合物としてジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジアリルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレートなどの不飽和エステル、ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの重合体などが例示でき、反応性の不飽和結合を少なくとも 2 つ以上有する化合物であればどのようなものも利用できる。

## 【0025】

この少なくとも 2 つの不飽和結合を有する化合物の触媒溶液中の濃度としては、0.1M/リットル以上、最大は溶媒として少なくとも 2 つの不飽和結合を有する化合物を用いることで行われる。

溶液の安定性という点からは不飽和化合物の濃度は低い方が良いが、効率的に架橋を進行させるという点では濃い方が望ましく、両方のバランスから定められる。

比較的重合しにくい不飽和化合物を用いる場合は濃い条件で実施される。

## 【0026】

本発明において重要なのは、触媒および不飽和化合物が内部にまで完全に均一に浸透しない様に触媒溶液と接触しつつ加熱することで触媒が浸透した部分だけを完全に架橋させることにある。

このためには成形物を後述の溶媒に触媒を比較的高濃度に溶解した溶液に比較的低い温度で比較的小さい時間接触することで行われる。

接触温度としては常温～150 deg C、接触時間としては数分～数時間である。

特に接触温度が触媒の浸透に大きく影響するので成形物の特性に応じて目標の触媒の浸透の深さとするため適切な温度が設定される。

具体的には、オレフィンがプロピレンである場合には 100 deg C 未満の温度で接触を行えば、1 時間で触媒の浸透は 1mm 以下となる。

浸透速度は触媒の種類、溶媒の種類、濃度によって異なるため、使用する溶媒、触媒を用いて予め触媒の浸透の程度を測定しておき、それ

titanium, zirconium, hafnium ) .

## 【0024】

Regarding to this invention, if it is a compound which 2 or more possesses the unsaturated bond of reactivity at least, it can utilize every kind of ones as the compound which contains unsaturated bond of reactivity as compound which at least possesses 2 unsaturated bond, be able to illustrate divinyl benzene, diisopropenyl benzene, diallyl benzene or other aromatic vinyl compound, ethyleneglycol dimethacrylate, ethyleneglycol diacrylate or other unsaturated ester, polybutadiene, polyisoprene or other polymer etc.

## 【0025】

0.1 M/liters or more, maximum are done by fact that compound which at least possesses 2 unsaturated bond as solvent is used as concentration in catalyst solution of compound which this at least possesses 2 unsaturated bond.

As for concentration of unsaturated compound low direction is good from point, stability of solution in point that denser one is desirable, is decided from balance of both, but it advances crosslinking to the efficient.

When unsaturated compound which it is difficult to polymerize relatively is used, it is executed with dense condition.

## 【0026】

Regarding to this invention, just portion where catalyst permeates by fact that being important, in order catalyst and unsaturated compound not to permeate to uniform completely to inside, contacts with catalyst solution and heats next completely there are times when crosslinking it does.

For this molded article is done by fact that in solution which relatively melts catalyst in high concentration in later mentioned solvent a relatively short time it contacts with relatively low temperature.

It is a several minutes ~ several hours as ambient temperature ~ 150 deg C, contact time as contact temperature.

Especially because contact temperature has an influence on permeation of the catalyst largely, in order to make depth of permeation of catalyst of goal, according to characteristic of molded article appropriate temperature is set.

If concretely, when olefin is propylene, it contacts with temperature under 100 deg C, permeation of catalyst becomes 1 mm or less with 1 hour.

It is necessary for penetration rate with types, concentration of types, solvent of catalyst because of different, to measure extent of permeation of catalyst beforehand making use of



に従って目標に対する条件を定める必要がある。

【0027】

ここで利用される溶媒としては、具体的には炭素数 1~20 の炭化水素化合物、ハロゲン化炭化水素化合物が利用でき、とくにハロゲン化炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物が好ましく利用される。

具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、パークロロエタンなどが例示され通常 0.1~10000ppm の濃度となる様に溶解して利用される。

【0028】

本発明においては接触によって所望の深さに触媒を浸透させた後、成形物を取り出し、さらに加熱することで架橋を進行させる。

ここで加熱温度としては、成形物の変形しない限り高温であるのが望ましい。

例えば、オレフィンがプロピレンである場合には 80~ 160 deg C、特に架橋がある程度進行した後は 160~ 200 deg C の融点以上であっても良い。

【0029】

上述の処理によって成形物は表面からの深さ方向に架橋密度の異なる成形物とすることができるが、一つの成形物の各部の触媒溶液との接触温度を変えることで成形物の位置によって架橋密度が異なる成形物とすることもできる。

【0030】

【実施例】

以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

【0031】

実施例 1

直径 12mm の鋼球 9kg の入った内容積 4 リットルの粉砕用ポットを 4 個装備した振動ミルを用意する。

各ポットに窒素雰囲気下で塩化マグネシウム 300g、テトラエトキシシラン 60ml および  $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリクロロトルエン 45ml を入れ、40 時間粉砕した。

こうして得た共粉砕物 300g を 5 リットルのフラス

solvent, catalyst which is used, to follow to that and to decide condition for goal.

【0027】

Be able to utilize hydrocarbon compound, halogenated hydrocarbon compound of carbon number 1~20 concretely as solvent which is utilized here, especially halogenated hydrocarbon compound, aromatic hydrocarbon compound is desirably utilized.

Concretely, benzene, toluene, xylene, ethyl benzene, dichloromethane, chloroform, dichloroethane, trichloroethane, perchloro ethane etc is illustrated and in order usually to become concentration of 0.1 - 10000 ppm, melting, is utilized.

【0028】

Regarding to this invention, with contact in desired depth catalyst after permeating, molded article is removed, furthermore crosslinking is advanced by fact that it heats.

If molded article does not become deformed here as heating temperature, it is undesirable to be a high temperature.

When for example olefin is propylene, 80 - 160 deg C, especially crosslinking certain extent after advancing, are good even with melting point or higher of 160 - 200 deg C.

【0029】

As different molded article of crosslink density it can designate to depth direction from surface molded article in above-mentioned treatment, but by fact that contact temperature of catalyst solution of section of molded article of one is changed crosslink density can also make different molded article with location of molded article.

【0030】

[Working Example(s)]

Working Example is shown below and furthermore this invention is explained.

【0031】

Working Example 1

Vibrating mill which 4 equips milling pot of internal volume 4 liter where the steel ball 9kg of diameter 12mm enters is prepared.

In each pot magnesium chloride 300g, tetraethoxysilane 60ml and the;al, the;al and you inserted the;al-trichloro toluene 45ml under nitrogen atmosphere, 40 hour powder fragment did.

In this way, you inserted cogrinding product 300g which is

コに入れ、四塩化チタン 1.5 リットルおよびトルエン 1.5 リットルを加え、100 deg C で 30 分間攪拌処理し、次いで上澄液を除いた。

再び四塩化チタン 1.5 リットルおよびトルエン 1.5 リットルを加え、100 deg C で 30 分間攪拌処理し、次いで上澄液を除いた。

その後固形分を n-ヘキサンで繰り返し洗浄して遷移金属触媒スラリーを得た。

一部をサンプリングしてチタン分を分析したところチタン分は 1.9wt%であった。

#### 【0032】

内容積 5 リットルのオートクレーブに窒素雰囲気下トルエン 40ml、上記遷移金属触媒 100mg、ジエチルアルミニウムクロライド 0.128ml、p-トルイル酸メチル 0.06ml およびトリエチルアルミニウム 0.20ml を入れ、プロピレン 1.5kg、ビニルシラン 80g を加え、水素 0.5N リットル圧入した後、75 deg C で 2 時間重合した。

重合後未反応のプロピレンをパージし、パウダーを取り出し、濾過乾燥して 480g のパウダーを得た。

#### 【0033】

135 deg C のテトラリン溶液で極限粘度 (以下  $\eta$  と略記する) を測定し、示差熱分析装置を用い 10 deg C/min で昇温或いは降温することで融点及び結晶化温度を最大ピーク温度として測定したところ、得られたパウダーは、 $\eta$  が 2.35 であり、融点 156 deg C、結晶化温度 120 deg C である結晶性のプロピレン共重合体であった。

尚、元素分析によればビニルシラン単位を 1.3wt%含有していた。

#### 【0034】

得られた共重合体 100g にタルク(浅田製粉(株)製 CT-8)30g を混合しプレス成形して厚さ 2mm の成形物を得た。

この成形物を塩化ロジウムのトリフェニルフォスフィン錯体を 1g /リットル、ジビニルベンゼンを 50g/リットルになる様にトルエンに溶解した溶液に一方の面のみが触媒溶液と接触するようにして 80 deg C で 1 時間接触した。

次いで成形物を取り出し 150 deg C で 5 時間加熱処理した。

得られた成形物を厚さ方向に 0.5mm の厚さに切断し各部を沸騰キシレンで 12 時間抽出したところ触媒と接触した部分から不溶分の割合はそ

acquired in flask of 5 liter, 30 minute agitation you did with 100 deg C including titanium tetrachloride 1.5 liter and the toluene 1.5 liter, excluded supernatant liquid next.

Again, 30 minute agitation it did with 100 deg C including titanium tetrachloride 1.5 liter and the toluene 1.5 liter, excluded supernatant liquid next.

After that repeatedly washing solid component with n-hexane, it acquired transition metal catalyst slurry.

sampling doing part, when you analyzed titanium fraction titanium fraction was 1.9 wt%.

#### 【0032】

You inserted toluene 40ml, above-mentioned transition metal catalyst 100mg, diethyl aluminum chloride 0.128ml, methyl p-toluate 0.06ml and triethyl aluminum 0.20ml under the nitrogen atmosphere in autoclave of internal volume 5 liter, hydrogen 0.5N liter pressure insertion after doing, 2 hours you polymerized with 75 deg C including propylene 1.5kg, vinyl silane 80g.

After polymerizing purge it did unreacted propylene, removed powder, it filtered dried and acquired powder of 480 g.

#### 【0033】

When it measured melting point and crystallization temperature by fact that it measures intrinsic viscosity (Below; et you briefly describe) with tetralin solution of 135 deg C, making use of differential thermal analyzer with 10 deg C/min temperature rise or cooling it does as maximum peak temperature, powder which is acquired, the  $\eta$  2.35, was crystalline propylene copolymer which is a melting point 156 deg C, crystallization temperature 120 deg C.

Furthermore according to elemental analysis vinyl silane unit 1.3 wt% was contained.

#### 【0034】

talco (Asada Seifun Co., Ltd. make CT-8) it mixed 30 g to copolymer 100g which it acquires and the compression molding did and acquired molded article of thickness 2mm.

1 hour it contacted with 80 deg C this molded article triphenyl phosphine complex of rhodium chloride that only one surface contacts with catalyst solution solution which in order to become 50 g/liter, melts 1 g/liter, divinyl benzene in toluene.

Next, it removed molded article and 5 hours heat treatment did with 150 deg C.

molded article which it acquires in thickness direction was cut off in thickness of 0.5 mm and section when 12 hours it extracts with boiling xylene from portion which contacted

れぞれ 98%、48%、12%、2%であり架橋密度の勾配が形成された。

## 【0035】

一方、触媒溶液に成形物の全体を浸漬したものについて同様に評価したところ不溶分の割合はそれぞれ 98%、98%、97%、98%であり全ての部分の架橋の程度は同じであった。

また触媒溶液にジビニルベンゼンを用いずに同様に一方の面からのみ触媒溶液と接触したところ各部の沸騰キシレン不溶分の割合は 96%、15%、2%、2%であり表面だけが架橋しておりしかも架橋密度も低い。

## 【0036】

## 実施例 2

ビニルシランに変えアリルシラン 1g を用いた他は実施例 1 と同様に重合してアリルシラン含量 0.25wt%のプロピレンの共重合体を製造した。

共重合体の  $\eta$  は 1.85 であり、融点 158 deg C、結晶化温度 115 deg C、沸騰 n-ヘプタンで 6 時間抽出した時の抽出残分の割合が 96.8%であった。

## 【0037】

このパウダー100gを用いた他は実施例 1 と同様に成形物を作り、触媒としてチタンテトラブトキサイドを用いた他は実施例 1 と同様に処理したところ、97%、32%、8%、2%であり架橋密度の勾配が形成された。

## 【0038】

## 【発明の効果】

本発明の方法を実施することにより成形物の場所によって架橋密度の異なる機能性の架橋ポリオレフィン成形物を得ることができ工業的に極めて価値がある。

with catalyst ratio of insoluble fraction gradient of crosslink density was formed respectively with 98%, 48%, 12% and 2%.

## 【0035】

On one hand, concerning those which entirety of molded article immersion are done in catalyst solution in same way when evaluation it does as for ratio of insoluble fraction as for extent of crosslinking of all portion it was same respectively with 98%, 98%, 97% and 98%.

In addition for catalyst solution without using divinyl benzene in same way from only one surface when it contacted with catalyst solution as for ratio of the boiling xylene insoluble fraction of section just surface crosslinking to have done with 96%, 15%, 2% and 2%, furthermore also crosslink density is low.

## 【0036】

## Working Example 2

It changed into vinyl silane and besides allyl silane 1g is used polymerizing in same way as Working Example 1, it produced copolymer of propylene of allyl silane content 0.25wt%.

As for the  $\eta$  of copolymer when with 1.85, 6 hours extracting with the melting point 158 deg C, crystallization temperature 115 deg C, boiling n-heptane, ratio of extracted residue was 96.8%.

## 【0037】

Besides this powder 100g is used molded article was made with as similar to the Working Example 1, besides titanium tetra butoxide is used as catalyst when it treated in the same way as Working Example 1, gradient of crosslink density was formed with 97%, 32%, 8% and 2%.

## 【0038】

## 【Effects of the Invention】

It can acquire cross-linked polyolefin molded article of different functionality of crosslink density with site of molded article by executing method of this invention and there is a quite value in industrially.